

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-039713

(43)Date of publication of application : 13.02.2001

(51)Int.Cl.

C01G 9/02

C03B 8/02

(21)Application number : 11-210145

(71)Applicant : NIPPON TELEGR & TELEPH CORP  
<NTT>

(22)Date of filing : 26.07.1999

(72)Inventor : KOBAYASHI KENJI  
KANO KOJI

## (54) PRODUCTION OF ZINC OXIDE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce high purity zinc oxide by preparing a zinc carbonate precipitate by dissolving high purity zinc in an acid soln. and adding sodium carbonate, or the like, and dehydrating, drying and burning the precipitate.

SOLUTION: The high purity zinc low in transition metal impurities such as Fe, Ni and Cu and having  $\geq 99.999\%$  purity is used as a starting material, and the high purity zinc is dissolved in an acid soln. such as hydrochloric acid, nitric acid and sulfuric acid, and high purity acid having  $\geq 99.99\%$  purity is used. Then, the high purity sodium carbonate or sodium bicarbonate having  $\geq 99.99\%$  purity is added to the zinc soln. after being dissolved to precipitate the zinc carbonate precipitate. The high purity zinc oxide very low in transition metal impurities is obtained by washing the precipitate by adding ultrapure water to the precipitate and agitating the mixture, then dehydrating the precipitate by suction filtration or centrifugal separation, drying it by vacuum drying or in an oxygen atmosphere and burning the dried product in an electric furnace at  $\geq 300^\circ\text{C}$ , preferably at  $400\text{--}600^\circ\text{C}$ .

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.10.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 01.03.2005

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

# (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-39713

(P 2 0 0 1 - 3 9 7 1 3 A)

(43) 公開日 平成13年2月13日 (2001.2.13)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード (参考)

C01G 9/02

C01G 9/02

B 4G014

C03B 8/02

C03B 8/02

A 4G047

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全6頁)

(21) 出願番号

特願平11-210145

(71) 出願人 000004226

日本電信電話株式会社

東京都千代田区大手町二丁目3番1号

(22) 出願日

平成11年7月26日 (1999.7.26)

(72) 発明者 小林 健二

東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日

本電信電話株式会社内

(72) 発明者 鹿野 弘二

東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日

本電信電話株式会社内

(74) 代理人 100082717

弁理士 雨宮 正季

Fターム (参考) 4G014 AH02

4G047 AA02 AB02 AB04 AC03 AD03

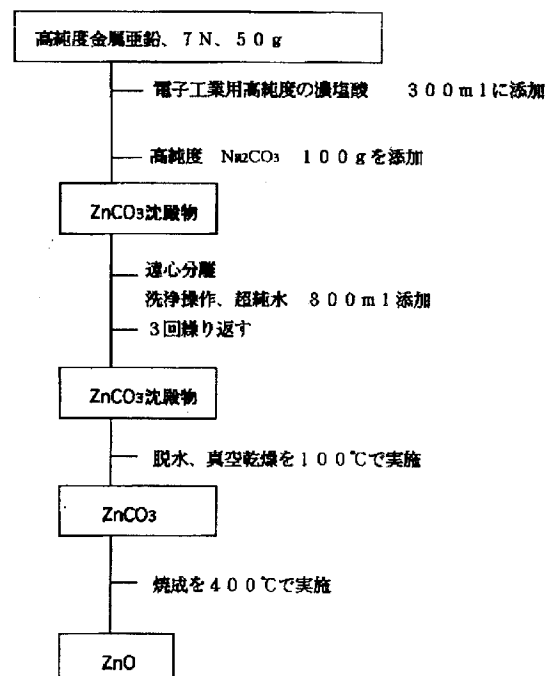
(54) 【発明の名称】 酸化亜鉛の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高純度の酸化亜鉛を簡便に製造する方法を提供する。

【解決手段】 高純度亜鉛を出発物質として使用し、前記高純度亜鉛を酸溶液中で溶解し、溶解後の亜鉛溶液に炭酸ナトリウムあるいは炭酸水素ナトリウムを加え、炭酸亜鉛の沈殿物を作製し、該沈殿物を脱水・乾燥し、焼成する。

【効果】 従来の亜鉛酸あるいは亜鉛塩の水溶液に二酸化炭素を飽和した炭酸水素ナトリウム溶液で得る方法に比べ、極めて簡便に無水の酸化亜鉛を作製することができる。さらに、酸化亜鉛をテルライトガラスファイバを用いた光増幅器の出発物質として用いることにより、増幅度の高い光ファイバアンプを製造できる利点がある。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 高純度亜鉛を出発物質として使用し、前記高純度亜鉛を酸溶液中で溶解し、溶解後の亜鉛溶液に炭酸ナトリウムあるいは炭酸水素ナトリウムを加え、炭酸亜鉛の沈殿物を作製し、該沈殿物を脱水・乾燥し、焼成することを特徴とする酸化亜鉛の製造方法。

【請求項2】 高純度亜鉛が純度99.999%以上の高純度金属であり、炭酸ナトリウムあるいは炭酸水素ナトリウムも純度が99.99%以上の高純度の試薬であり、酸についても純度が99.99%以上の高純度の試薬であることを特徴とする請求項1記載の酸化亜鉛の製造方法。

【請求項3】 前記焼成温度は300℃以上であることを特徴とする請求項1又は2記載の酸化亜鉛の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高純度の酸化亜鉛の製造方法、更に詳細には光増幅器用高純度酸化亜鉛原料の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】酸化亜鉛( $ZnO$ )は、光増幅媒体と、これを用いた光増幅器およびレーザ装置のもとになる二酸化テルルを主成分とするテルライトガラスまたはテルライトガラスファイバの構成原料の一つである。

【0003】従来の酸化亜鉛の製造方法については、亜鉛酸の水溶液に二酸化炭素を飽和した炭酸水素ナトリウム溶液の作用で得る方法、具体的には、亜鉛塩の硫酸亜鉛の水溶液に炭酸水素カリウム溶液を加えて炭酸亜鉛を作製後、高温で焼成し製造する。

【0004】すなわち、さらに具体的には、従来法では、硫酸亜鉛のような亜鉛塩の水溶液、亜鉛酸の水溶液を出発物質とし、該水溶液に炭酸ナトリウム、あるいは、炭酸水素ナトリウムの溶液を加え、各々、塩基性の炭酸亜鉛、中性の炭酸亜鉛を作製後、高温で焼成し、酸化亜鉛を得るものである。

【0005】従来の酸化亜鉛の製造方法については、出発物質として亜鉛塩あるいは亜鉛酸の水溶液を使用している。亜鉛塩あるいは亜鉛酸の水溶液は、高純度の亜鉛水溶液を使用していないので、製造した酸化亜鉛についても高純度のものが得られていない点が欠点である。さらに、従来法においては、使用した硫酸亜鉛の硫酸の痕跡が製造した酸化亜鉛中に不純物として残り、これを除くために、800℃以上で加熱し、硫酸の痕跡を除いた酸化亜鉛としなければならない煩雑さがある。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、出発物質にFe, Cu, Niなどの遷移金属の不純物を除去した高純度の金属亜鉛を使用することにより、亜鉛塩あるいは亜鉛酸などの不純物の多い水溶液を出発物質とす

る純度の低い酸化亜鉛の製造の欠点を解決した高純度の酸化亜鉛を製造する方法を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明による酸化亜鉛の製造方法は、高純度亜鉛を出発物質として使用し、前記高純度亜鉛を酸溶液中で溶解し、溶解後の亜鉛溶液に炭酸ナトリウムあるいは炭酸水素ナトリウムを加え、炭酸亜鉛の沈殿物を作製し、該沈殿物を脱水・乾燥し、焼成することを特徴とする。

【0008】すなわち、いかなる形状の高純度金属亜鉛についても高純度金属亜鉛を塩酸、硝酸、硫酸などの酸溶液内で溶解させた後、溶解後の水溶液に炭酸ナトリウムあるいは炭酸水素ナトリウムを添加し、炭酸亜鉛の沈殿物を作製し、該沈殿物を脱水・乾燥し、炭酸亜鉛とし、これをさらに300℃以上で焼成し、高純度の酸化亜鉛とすることを特徴とする。

【0009】本発明は、従来技術の亜鉛酸あるいは亜鉛塩の水溶液に炭酸ナトリウムもしくは炭酸水素ナトリウム溶液を加え、塩基性あるいは中性の炭酸亜鉛から酸化亜鉛を製造する方法などの問題点を解決するために、Fe, Ni, Cuなどの遷移金属不純物の少ない純度が99.999%以上の高純度の金属亜鉛について、粉末状に限らず、ショット状、インゴット状のあらゆる形状の金属亜鉛を出発物質に使用し、遷移金属不純物の少ない酸化亜鉛、特に、高純度の酸化亜鉛を製造するものである。

## 【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明を具体的に説明する。本発明において出発物質として使用する金属亜鉛の内、用途上、高純度の亜鉛が有用である。高純度の程度は、99.999%以上、すなわち、5N以上が好ましい。また、金属亜鉛の形状には制限されるものではない。すなわち、粉末状、インゴット状、ショット状のどの形状でも良い。

【0011】本発明において、上述のような高純度亜鉛を酸によって溶解する。酸による溶解は特殊な条件を必要とせず、該金属亜鉛を塩酸、硝酸、硫酸などの酸溶液中に溶解できる条件であればよい。また、該金属亜鉛を溶解した溶液の加熱溶解については、特殊な条件を必要としない。前記酸としては前述のように塩酸、硝酸、硫酸などを使用することができ、その純度は、高純度酸化亜鉛を製造するためには99.99%以上が好ましい。

【0012】次に、この亜鉛溶液に炭酸ナトリウムあるいは炭酸水素ナトリウムを添加して炭酸亜鉛を沈殿させ、洗浄、乾燥する。このような炭酸ナトリウムあるいは炭酸水素ナトリウムも高純度酸化亜鉛を製造するためには、純度が99.99%以上であるのが好ましい。

【0013】炭酸亜鉛の水和物の洗浄操作も超純水を加え、攪拌しながら洗浄を行えば良く、また、脱水も常用の方法でよく、操作上、吸引ろ過又は遠心分離器が好適

である。最後に、乾燥および焼成についても常用の方法でよく、操作上、真空乾燥又は酸素雰囲気での乾燥および酸素雰囲気における電気炉における焼成が好適である。焼成温度は300℃以上であるのがよい。300℃未満であると、CO<sub>2</sub>が充分放散しない恐れがあるからである。基本的に焼成温度の上限は限定されるものではないが、あまり高温であると、エネルギーの損失が多く、効率的ではなくなる。特に好ましくは400～600℃である。

【0014】以上、具体的に説明したように、本発明方法において、特に、高純度の酸化亜鉛を製造する方法の場合には、従来技術の亜鉛塩あるいは亜鉛酸を出発物質とし、酸に溶解し、炭酸ナトリウムあるいは炭酸水素ナトリウムを加え、炭酸亜鉛とし、これを高温で焼成して酸化亜鉛とする方法とは、高純度金属亜鉛を出発物質とし、高純度の酸に溶解する点、高純度の炭酸ナトリウムあるいは炭酸水素ナトリウムを添加する点で異なる。

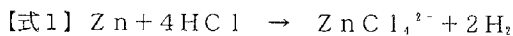
【0015】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

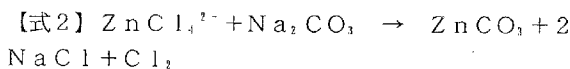
【0016】

【実施例1】純度：7N(99.99999%)の高純度金属亜鉛を出発物質とする高純度酸化亜鉛の製造方法について、図1に示す工程図によって説明する。形状がショット状の高純度亜鉛50gを秤量し、1000mlのピーカに入れ、電子工業用の高純度の濃塩酸(塩化水素含有量36%)300mlに溶解する。溶解に要する時間は30分程度で、溶解後の水溶液は無色であり、無色の溶液を孔径0.2μmのメンブランフィルタを通し、未溶解の亜鉛がある場合にはメンブランフィルタで未溶解亜鉛を除去する。該水溶液に、純度が99.99%の高純度炭酸ナトリウム(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)100gを少量ずつ添加し、ZnCO<sub>3</sub>沈殿物を得る。該沈殿物は、遠心分離器で沈殿物と水溶液を分離する。分離後の沈殿物は、再度、1000mlのピーカに入れ、超純水を800ml添加し、洗浄を行う。洗浄操作は、3回繰り返す。洗浄後のZnCO<sub>3</sub>沈殿物は、遠心分離器で分離し、分離後のZnCO<sub>3</sub>沈殿物は、真空乾燥器で100℃で24時間乾燥し、脱水を行い、高純度の炭酸亜鉛(ZnCO<sub>3</sub>)を製造後、清浄な酸素雰囲気中の電気炉内で400℃において焼成し、酸化亜鉛とする。反応式は、式1、式2、式3の反応で高純度酸化亜鉛が製造できる。

【0017】



【0018】



【0019】



【0020】図2は、真空乾燥後の炭酸亜鉛のTG(熱重量分析)−DTA(示差熱分析)曲線である。なお、図2において、横軸は温度(℃)、左縦軸はTGにおける重量減少率(%)、右縦軸はDTAにおける熱容量(μV)を意味する。図2から、150℃～300℃付近に炭酸亜鉛から二酸化炭素が放出され、酸化亜鉛(ZnO)となる吸熱ピークが観察された。すなわち、X線回折(XRD)及び熱分析(TG−DTA)での解析結果より、作製した物質は、無水の炭酸亜鉛(ZnCO<sub>3</sub>)である。

【0021】また、作製した無水の炭酸亜鉛(ZnCO<sub>3</sub>)のFe, Ni, Cuの放射化分析を行い、Fe, Ni, Cuについて各元素とも不純物濃度は1ppb以下の分析結果が得られ、従来、製造されていた酸化亜鉛についてのFe, Ni, Cuの不純物濃度の定量値よりも3桁以上の高純度の無水の酸化亜鉛が作製できた。本実施例における高純度の無水の酸化亜鉛の収率は90%である。

【0022】本実施例で作製した酸化亜鉛(ZnO)を副成分とし、これに、主成分の二酸化テルル(TeO<sub>2</sub>)と他の副成分のNa<sub>2</sub>OとBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加したテルライトガラスファイバ(コアガラス組成：TeO<sub>2</sub>−ZnO−Na<sub>2</sub>O−Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、クラッドガラス組成：TeO<sub>2</sub>−ZnO−Na<sub>2</sub>O)のシングルモードファイバを作製したところ、波長が1.3μmにおいて損失値10dB/kmのファイバが作製できた。これは、従来品のテルライトガラスファイバが、市販のZnO原料を使用したために1.3μmにおける損失値が1000dB/kmと高い値を示したのに対し、大幅な損失値の低減が達成できた。

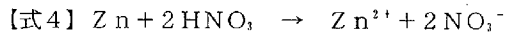
【0023】

【実施例2】純度：6N(99.99999%)の高純度金属亜鉛を出発物質とする高純度酸化亜鉛の製造方法について、図3に示す工程図によって説明する。形状がインゴット状の高純度金属亜鉛25gを秤量し、1000mlのピーカに入れ、電子工業用の高純度の濃硝酸(61%、比重=1.42g/cm<sup>3</sup>)300mlに超純水200mlを加えた希硝酸に溶解する。溶解に要する時間は、約1時間である。溶解後の水溶液は無色であり、無色の溶液を孔径0.2μmのメンブランフィルタを通し、未溶解の金属亜鉛があった場合にはメンブランフィルタで除去する。溶解後の該水溶液に、純度が99.99%の高純度炭酸ナトリウム(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)100gを少量ずつ添加し、ZnCO<sub>3</sub>沈殿物を得る。該沈殿物は、遠心分離器で沈殿物と水溶液を分離する。分離後の沈殿物は、再度、1000mlのピーカに入れ、超純水を800ml添加し、洗浄を行う。洗浄操作は、3回繰り返す。洗浄後のZnCO<sub>3</sub>沈殿物は、遠心分離器で分離し、分離後のZnCO<sub>3</sub>沈殿物は、真空乾燥器で170℃において24時間乾燥し、脱水を行い、高純度の炭

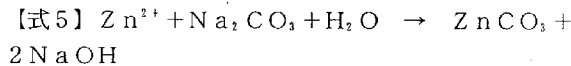
酸亜鉛 ( $\text{ZnCO}_3$ ) を製造後、清浄な酸素雰囲気の電気炉内で  $600^\circ\text{C}$  で焼成し、酸化亜鉛とする。

【0024】反応式は、式4、式5に従い、炭酸亜鉛が製造できる。さらに、炭酸亜鉛を  $600^\circ\text{C}$  で焼成すると式6に従い、酸化亜鉛が作製できる。TG-DTA分析によるDTA曲線においても図2に示したDTA曲線と同一のものが得られ、X線回折 (XRD) 及び熱分析 (TG-DTA) での解析結果より、作製した物質は、酸化亜鉛である。また、作製した酸化亜鉛のFe, Ni, Cuの放射化分析を行い、Fe, Ni, Cuについて不純物濃度1ppbの分析結果が得られ、従来、行われていた酸化亜鉛についてのFe, Ni, Cu不純物濃度の定量値よりも3桁以上の高純度の無水の酸化亜鉛が95%の収率で作製できた。

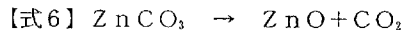
【0025】



【0026】



【0027】



【0028】本実施例で作製したZnOを用い、これに  $\text{TeO}_2$  を加えたテルライトガラスファイバ (コアガラス組成:  $\text{TeO}_2 - \text{ZnO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{Bi}_2\text{O}_3$ 、クラッドガラス組成:  $\text{TeO}_2 - \text{ZnO} - \text{Na}_2\text{O}$ ) において、 $1.3\mu\text{m}$  の波長で損失値  $10\text{dB/km}$  のシングルモードファイバが作製できた。これは、従来のテルライトファイバ原料が  $\text{TeO}_2$  に市販のZnOの原料を用いて作製したシングルモードファイバが、損失値  $1000\text{dB/km}$  であるのに対し、大幅な損失値の低減が達成できた。

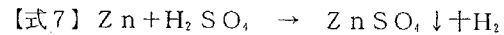
【0029】

【実施例3】純度: 6N (99.9999%) の高純度の金属亜鉛を出発物質とする高純度酸化亜鉛の製造方法について、図4に示す工程図によって説明する。形状がチャンク状の高純度金属亜鉛50gを秤量し、1000mlのピーカに入れ、電子工業用の高純度の濃硫酸 (96%) 300mlに超純水200mlを加えた希硫酸水溶液で溶解する。溶解と同時に白色の硫酸亜鉛の沈殿物を得る。硫酸亜鉛の沈殿物をホットプレート上で加熱し、溶解する。溶解後の亜鉛水溶液は無色であり、溶解後の該水溶液に、純度が99.99%の高純度炭酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 100gを300mlの超純水に溶解した水溶液を少量ずつ添加し、 $\text{ZnCO}_3$  沈殿物を得る。該沈殿物は、遠心分離器で沈殿物と水溶液を分離する。分離後の沈殿物は、再度、1000mlのピーカに入れ、超純水を800ml添加し、洗浄を行う。洗浄操作は、3回繰り返す。洗浄後の  $\text{ZnCO}_3$  沈殿物は、遠心分離器で分離し、分離後の  $\text{ZnCO}_3$  沈殿物は、真空乾燥器で  $130^\circ\text{C}$  で24時間乾燥し、脱水を行い、高

純度の炭酸亜鉛 ( $\text{ZnCO}_3$ ) を製造後、清浄な酸素雰囲気電気炉内で  $600^\circ\text{C}$  で焼成し、酸化亜鉛とする。

【0030】反応式は、式7、式8、式9、式10に従い、酸化亜鉛が製造できる。

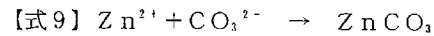
【0031】



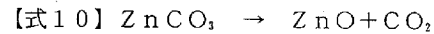
【0032】



【0033】



【0034】



【0035】TG-DTA分析は、図2に示した曲線と同一のものが得られる。すなわち、X線回折 (XRD) 及び熱分析 (TG-DTA) での解析結果より、作製した物質は、無水の酸化亜鉛である。また、作製した無水の酸化亜鉛のFe, Ni, Cuの放射化分析を行い、Fe, Ni, Cuについて不純物濃度が1ppbの分析結果が得られ、従来、行われていた酸化亜鉛についてのFe, Ni, Cu不純物濃度の定量値よりも3桁ほど高純度の無水の酸化亜鉛が95%の収率で作製できた。

【0036】本実施例で作製したZnOに主組成として  $\text{TeO}_2$  を添加したテルライトガラスファイバ (コアガラス組成:  $\text{TeO}_2 - \text{ZnO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{Bi}_2\text{O}_3$ 、クラッドガラス組成:  $\text{TeO}_2 - \text{ZnO} - \text{Na}_2\text{O}$ ) でシングルモードファイバを作製したところ、波長  $1.3\mu\text{m}$  の損失値  $10\text{dB/km}$  が得られ、従来のテルライトガラス原料が市販ZnOの原料を用いたために、 $1.3\mu\text{m}$  において、 $1000\text{dB/km}$  の損失値しか得られなかったのに対して、大幅な損失値の低減ができた。

【0037】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の製造方法によれば、高純度の金属亜鉛を出発物質とし、高純度の酸に溶解後、炭酸ナトリウムあるいは炭酸水素ナトリウムを加え、炭酸亜鉛の沈殿物を作製後、脱水・乾燥後、焼成すれば、無水の高純度の酸化亜鉛が作製できる。特に、従来の亜鉛酸あるいは亜鉛塩の水溶液に二酸化炭素を飽和した炭酸水素ナトリウム溶液または炭酸ナトリウム溶液の作用で得る方法に比べ、極めて簡便に無水の酸化亜鉛を作製するものであるから、遷移金属を極低濃度にした高純度の酸化亜鉛を製造することができるものである。さらに、酸化亜鉛をテルライトガラスファイバを用いた光増幅器の出発物質として用いることにより、増幅度の高い光ファイバアンプを製造できる利点がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1における高純度の酸化亜鉛の製造方法を示す工程図。

【図2】本発明の実施例1により作製した炭酸亜鉛のTG-DTA曲線を示す図。

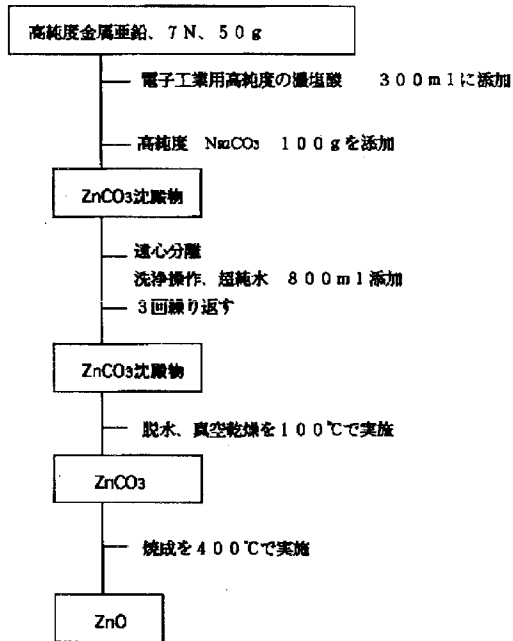
【図3】本発明の実施例2における高純度の酸化亜鉛の

製造方法を示す工程図。

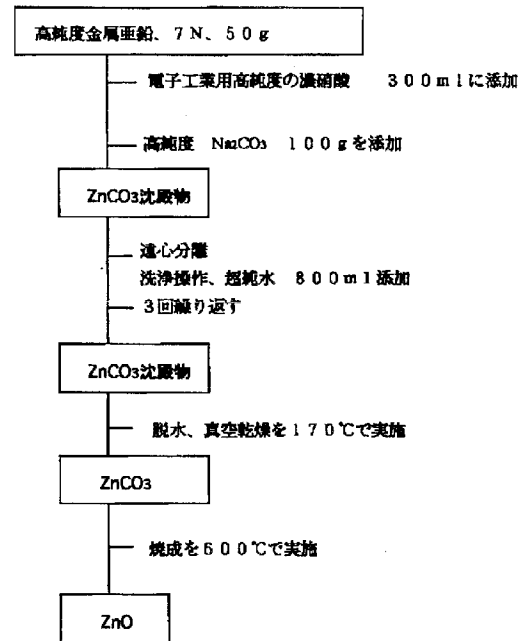
製造方法を示す工程図。

【図4】本発明の実施例3における高純度の酸化亜鉛の

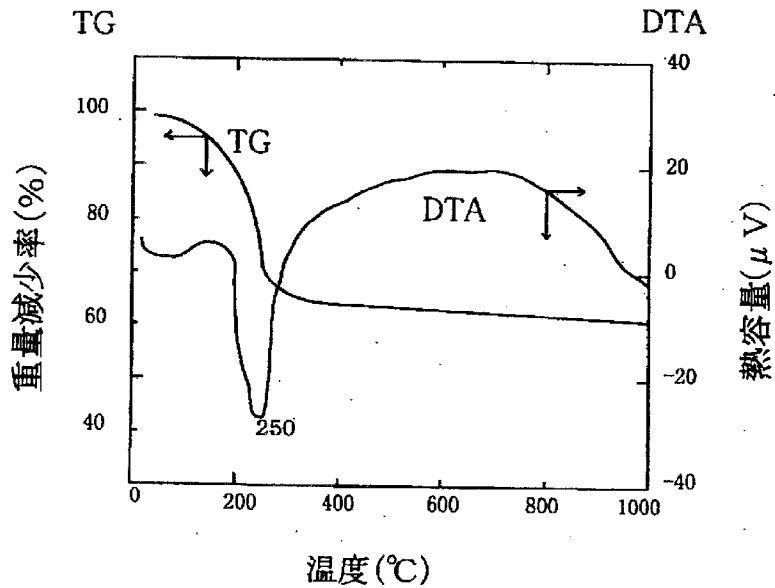
【図1】



【図3】



【図2】



【図 4】

